

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-149796

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

H01J 61/06
H01J 61/073

(21)Application number : 08-306650

(71)Applicant : HAMAMATSU PHOTONICS KK
KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 18.11.1996

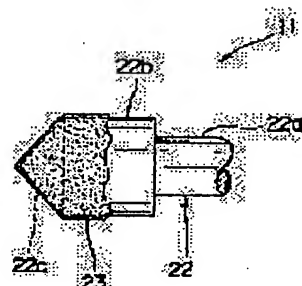
(72)Inventor : WARASHINA HIDENAGA
YOKOTA YOSHIHIRO

(54) DISCHARGE TUBE, AND ELECTRODE FOR DISCHARGE TUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the sufficient electron emitting ability of a positive electrode or a negative electrode, and to improve the stability of output of the pulse light to be radiated outside at the time of discharge by coating a surface of an electrode base material with a diamond thin film, a diamond-like carbon thin film or a carbon thin film.

SOLUTION: A negative electrode 11 has a cylindrical part 22b at a tip of a narrow bar-like supporting part 22a thereof, and furthermore, a tip of the cylindrical part 22b is provided with a conical part 22c so as to efficiently discharge electron. The supporting part 22a, the cylindrical part 22b and the conical part 22c form an electrode base material 22, and this electrode base material 22 is formed of an electrode base material made of tungsten, for example, having the fine structure. The conical part 22c of the electrode base material 22 is coated with a diamond thin film at 0.1-10. μ m of thickness. With this structure, a difference of optical intensity between the pulse light, which are radiated out of a discharge tube at the time of discharge in order of lapse of time, is reduced, and stability of optical output is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-149796

(43) 公開日 平成10年 (1998) 6月2日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

H 0 1 J 61/06
61/073

H 0 1 J 61/06
61/073

H
H

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-306650

(22) 出願日 平成8年 (1996) 11月18日

(71) 出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社
静岡県浜松市市野町1126番地の1

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 藁科 英永

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(72) 発明者 横田 嘉宏

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株
式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

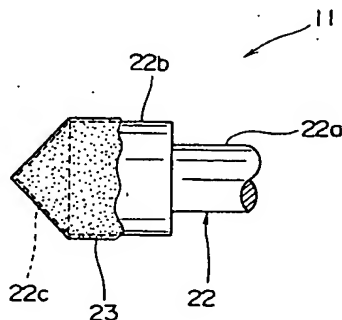
(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 放電管および放電管用電極

(57) 【要約】

【課題】 光出力の安定性を改善した放電管および放電管用電極を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の放電管用電極11、12は、密封容器9内で一対となって対向配置される放電管用電極において、電極基材22の表面にダイヤモンド薄膜23がコーティングされている構成であり、本発明の放電管1は、一対の放電管用電極11、12のうち少なくとも一方がダイヤモンド薄膜23をコーティングした放電管用電極となっている構成である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 密封容器内で一對となつて対向配置される放電管用電極において、電極基材の表面にダイヤモンド薄膜がコーティングされていることを特徴とする放電管用電極。

【請求項2】 密封容器内で一對となつて対向配置される放電管用電極において、電極基材の表面にダイヤモンド状カーボン薄膜がコーティングされていることを特徴とする放電管用電極。

【請求項3】 密封容器内で一對となつて対向配置される放電管用電極において、電極基材の表面にカーボン薄膜がコーティングされていることを特徴とする放電管用電極。

【請求項4】 密封容器内で一對となつて対向配置される放電管用電極において、電極基材の表面に、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ハフニウム及び炭化タンタルからなる群より選ばれる少なくとも一種の材料からなる膜が形成されていることを特徴とする放電管用電極。

【請求項5】 前記ダイヤモンド薄膜には不純物としてⅢ族又はⅤ族の元素がドーピングされていることを特徴とする請求項1記載の放電管用電極。

【請求項6】 前記ダイヤモンド状カーボン薄膜には不純物としてⅢ族又はⅤ族の元素がドーピングされていることを特徴とする請求項2記載の放電管用電極。

【請求項7】 前記電極基材の表面が円錐状であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の放電管用電極。

【請求項8】 前記電極基材は、モリブデン又はタングステンからなる電極母材であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の放電管用電極。

【請求項9】 前記電極基材は、タングステンからなる電極母材の表面に、モリブデン、ハフニウム及びタンタルからなる群より選ばれる少なくとも一種の材料からなる膜をコーティングして構成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の放電管用電極。

【請求項10】 密封容器内で一對の放電管用電極を配置させる放電管において、前記一對の放電管用電極のうち少なくともいずれか一方が、請求項1～9のいずれか一項に記載の放電管用電極であることを特徴とする放電管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分光、発光分析などの光源として用いられる放電管および放電管用電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来からある放電管として、例えばパルス点灯型の放電管であるフラッシュランプがある。この

フラッシュランプは、不活性ガスを封入したガラス製のバルブ内に、先端を円錐状にした陽極と、これと同一形状の陰極とを互いに向き合わせて配置させている。また、陽極と陰極との間に、針状のトリガプローブ電極の先端が配置されている。そして、陽極と陰極との間に適当な電圧を印加した状態でトリガプローブ電極にそれぞれトリガ電圧を印加すると、陰極と陽極との間にアーク放電が生成され、その放電に伴って外部にパルス光が放射される。

10 【0003】 このフラッシュランプに使用される陰極及び陽極は、以下のようにして製造される。すなわち、陰極及び陽極は、平均粒径 $1\mu\sim 8\mu$ のタングステン等の粉末をプレス成形したものを、真空中で $2000^{\circ}\text{C}\sim 2600^{\circ}\text{C}$ で焼結して $5\%\sim 45\%$ の空孔率をもった多孔質金属からなる電極本体を形成し、この電極本体にアルミン酸アルカリ土類からなる電子放射物質を含浸させて製造されている。

【0004】

20 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述した従来からあるフラッシュランプは、特に、高い再現性が要求される分析装置又は精密なタイミングでの発光が要求される分析装置に適用させる場合には、前述のようにして製造された陽極又は陰極の電子放出能が十分ではなく、外部に放射されるパルス光出力の安定性が十分ではない。

【0005】 本発明は、前述した従来の問題点に鑑みてなされたもので、光出力の安定性を改善した放電管および放電管用電極を提供することを目的とする。

【0006】

30 【課題を解決するための手段】 前述した問題点を解決するために、本発明による放電管用電極は、密封容器内で一對となつて対向配置される放電管用電極において、電極基材の表面に、ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状カーボン薄膜又はカーボン薄膜がコーティングされていることを特徴とする。この放電管用電極によれば、密封容器内の一對の電極本体間に適当な電圧を印加して放電を起こさせる場合に、ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状カーボン薄膜又はカーボン薄膜から電子が放出され易くなり、放電時に発生する光出力の安定性が改善される。

40 【0007】 また、前述した電極基材の表面には、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ハフニウム及び炭化タンタルからなる群より選ばれる少なくとも一種の材料からなる膜が形成されていてもよい。

【0008】 また、ダイヤモンド薄膜又はダイヤモンド状カーボン薄膜には不純物としてⅢ族又はⅤ族の元素がドーピングされていることが好ましく、さらに電極基材の表面は円錐状であることが好ましい。なお、電極基材は、モリブデン又はタングステンからなる電極母材であることが好ましい。

50 【0009】 また、電極基材は、タングステンからなる

電極母材の表面に、モリブデン、ハフニウム及びタンタルからなる群より選ばれる少なくとも一種類の材料からなる膜をコーティングして構成されていることが好ましい。この場合、電極母材と、ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状カーボン薄膜又はカーボン薄膜との密着性を向上させることができ、ひいては放電管用電極の寿命を延ばすことができる。

【0010】また、本発明による放電管は、密封容器内で一對の放電管用電極を配置させる放電管において、一對の放電管用電極のうち少なくともいずれか一方が、前述した放電管用電極であることを特徴とする。この放電管によれば、密封容器内の一對の放電管用電極間に適当な電圧を印加して放電を起こさせる際に、放電管用電極の電極基材の表面にコーティングしたダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状カーボン薄膜若しくはカーボン薄膜、又は炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ハフニウム及び炭化タンタルからなる群より選ばれる少なくとも一種類の材料からなる膜から電子が放出され易くなり、放電時に発生する光出力の安定性が改善される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面と共に本発明による放電管、及びその電極の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0012】図1は、パルス点灯型の放電管の一例としてのキセノン・フラッシュランプの内部を示す縦断面図であり、図2は、図1のI-I線に沿った横断面図である。図1に示すように、フラッシュランプ1は、円板状のガラス融着部2の外周に金属製のリング部3を取り付けたベース部4を有している。また、フラッシュランプ1は、金属からなる円筒状の包囲キャップ5を有し、その一端に形成された開口部7には、紫外線透過性をもった石英などからなる投光窓8が内側から気密に貼り付けられている。そして、この包囲キャップ5の他端に形成された開口部6に、ベース部4が気密にはめ込まれて密封容器9が構成されている。

【0013】この密封容器9には、ガラス融着部2を貫通する細長い円筒状の金属製排気管10を通してキセノンガス(Xe)が封入されており、このキセノンガス雰囲気下で、放電管用電極としての陰極11と陽極12とが互いに向き合って配置されている。また、図2に示すように、密封容器9の内部には、針状のトリガプローブ電極13、14が設けられ、それらの先端が、陰極11と陽極12との間で、適当な間隔をおいて配置されている。また、密封容器9の内部には、スパーク電極15が設けられ、このスパーク電極15は、リード線21を介して陰極11と電気的に接続されている。

【0014】また、図1及び図2に示すように、陰極11及び陽極12は、これらに適当な電位を与えるために、ガラス融着部2を貫通する陰極用ステムピン16及び陽極用ステムピン17の先端にそれぞれ固定され、ト

リガプローブ電極13、14及びスパーク電極15は、ガラス融着部2を貫通するトリガプローブ電極用ステムピン18、19及びスパーク電極用ステムピン20の先端にそれぞれ固定されている。

【0015】前述した構成のフラッシュランプ1において、陰極11と陽極12との間に適当な電圧を印加した状態で、トリガプローブ電極13、14とスパーク電極15とにそれぞれ所定の周波数でトリガ電圧パルスを印加すると、陰極11と陽極12との間にアーク放電が生成され、投光窓8を通して外部にパルス光が放射される。

【0016】図3は、図2のフラッシュランプ1に使用される陰極11を示す側面図である。

【0017】図3に示すように、陰極11は、細長い棒状の支持部22aの先端に円柱部22bを有し、さらにこの円柱部22bの先端には、電子放出を効率的に行うべく円錐状にされた円錐部22cが設けられている。そして、この支持部22a、円柱部22b及び円錐部22cにより電極基材22が構成され、この電極基材22は、例えば緻密な構造をもったタングステンからなる電極母材で構成されている。電極基材22の円錐部22c上には、0.1 μ m~10 μ m厚のダイヤモンド薄膜23がコーティングされ、このダイヤモンド薄膜23には、不純物としてIII族の元素であるボロン(B)がドーピングされてp型の不純物半導体が構成されている。なお、陰極11と同一構成を有する陽極12の円錐部にも、ボロンをドーピングしたダイヤモンド薄膜がコーティングされている。

【0018】このように、電極基材22の表面には、半導体ダイヤモンド薄膜23がコーティングされているので、陰極11と陽極12との間に適当な電圧を印加した状態でトリガプローブ電極13、14及びスパーク電極15にトリガ電圧を印加する場合に、ダイヤモンド薄膜23中から電子が放出され易くなり、アーク放電が生成され易くなる。このとき、放電管1の外部に時系列的に順次放射されるパルス光の間での光強度の差が少なくなり、光出力の安定性が向上する。

【0019】また、トリガプローブ電極13、14にトリガ電圧パルスを時系列的に順次印加する場合に、トリガ電圧パルスを印加してからパルス光が立ち上がるまでの立ち上がり時間の変動(ジッター)が小さくなる。

【0020】さらに、ダイヤモンド薄膜23にはボロンがドーピングされているので、ダイヤモンド薄膜23は、半導体化されて電気伝導性を有することとなり、さらに電子放出効率も向上する。

【0021】なお、フラッシュランプ1から放射されるパルス光出力の安定性について、本実施形態のフラッシュランプ1に対して点灯試験を行い、この結果を、従来からあるフラッシュランプ、すなわち電極として多孔質金属製の電極本体にアルミン酸アルカリ土類を含浸させ

た電極を有するものと比較を行った。ここで、光出力の安定性とは、連続する1000ショットのパルス光出力をシリコンフォトダイオード（図示せず）で測定する場合に、シリコンフォトダイオードで検出される光出力の最大値と最小値との差を最大値で割って100を掛けたものをいう。なお、実験は、トリガ電圧パルスを100 Hzで印加し、陰極11と陽極12との間の印加電圧を1 kVとして行った。

【0022】この結果、光出力の安定性は、従来のフラッシュランプによれば約1.5%となり、本実施形態のフラッシュランプ1によれば約0.75%となった。すなわち、本実施形態のフラッシュランプ1によれば、光出力の安定性は、従来のフラッシュランプに比べて約2倍に向上した。この光出力安定性の改善は、高い再現性が要求される分析装置などの応用分野において特に有効である。

【0023】なお、本発明による放電管は、前述した実施形態に限定されるものではない。例えば、パルス点灯型のフラッシュランプ1に代えて、直流点灯型の放電管に適用することも可能である。この場合、ダイヤモンド薄膜23は、陰極11にのみコーティングされる。この直流点灯型の放電管によっても、光出力の安定性は改善される。

【0024】また、前述した陰極11では、電極基材22の表面上にダイヤモンド薄膜23がコーティングされているが、電極基材22の表面には、カーボン薄膜又はダイヤモンド状カーボン薄膜がコーティングされてもよい。この場合、以下に示す効果を有する。すなわち、製造時には、ダイヤモンド薄膜23を成膜する場合に比べ、電極基材22を低い温度にして成膜することが可能となり、成膜が容易になる。さらに大面積成膜が可能であるため、製造コストの大幅な低減が可能になる。

【0025】また、前述した陰極11では、電極基材22の表面上にダイヤモンド薄膜23がコーティングされているが、電極基材22の表面には、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ハフニウム又は炭化タンタルのうちいずれかの材料からなる膜がコーティングされてもよい。または、電極基材22の表面に、例えば炭化タングステンと炭化モリブデンとを融合により混合させた混合膜をコーティングしたり、電極基材22の表面に、炭化タングステン膜、炭化モリブデン膜を順次積層させた積層膜をコーティングしたりしてもよい。この場合でも電極基材22の表面にダイヤモンド薄膜をコーティングした場合と同様の効果を奏することが可能である。なお、前述した混合膜および積層膜は、炭化ハフニウムや炭化タンタルにより構成されてもよい。

【0026】また、ダイヤモンド薄膜23中にドーブする不純物は、ボロンに限定されず、ボロン以外のIII族の元素であってもボロンの場合と同様の効果が得られる。

【0027】また、ダイヤモンド薄膜23中にドーブする不純物は、リン等のV族の元素であってもよい。この場合、ダイヤモンド薄膜23はn型半導体となり、電気伝導性を有することとなる。このため、ダイヤモンド薄膜23のチャージアップを防止することができる。また、ダイヤモンド薄膜23をn型半導体とすることで、電子放出効率を向上させることができる。さらに、電子放出のためのしきい値エネルギーが小さくなるので、動作時において、陰極11及び陽極12間の放電電圧ないしは電極基材22の温度を低下させることができ、ひいてはフラッシュランプ1の長寿命化を図ることができる。

【0028】なお、前述したボロンドープのダイヤモンド薄膜23を電極基材22の表面にコーティングした電極は以下のようにして製造される。

【0029】すなわち、まず、上記電極基材22の表面に対して公知の技術を用いて粗面化処理を行う。この粗面化処理では、電極基材22の表面をダイヤモンド粉末又はダイヤモンド・ペーストを用いてバフ研磨し、電極基材22の表面を粗面化することにより行う（核発生処理工程）。またはダイヤモンド粉末を懸濁したアルコール中に電極基材22を浸し、アルコール溶液に超音波を印加することにより、電極基材22表面の粗面化処理を行うこともできる。

【0030】粗面化処理を行うのは、電極基材22上でダイヤモンドを高密度に核発生させ、短時間で連続的なダイヤモンド薄膜23を形成するためである。なお、粗面化の程度に特に制限はないが、上記の処理では局所的な粗度で500 Å以下、マクロな凹凸は約10 μm以下にできる。

【0031】ダイヤモンド薄膜23を電極基材22の表面にコーティングするには（気相合成工程）、マイクロ波CVD法、高周波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、直流プラズマCVD法、プラズマジェット法、燃焼法、熱CVD法など公知の合成技術を用いることができる。

【0032】マイクロ波CVD法の場合の典型的な合成条件は、水素希釈のメタン0.5~10%、ジボラン（B₂H₆）0.5~100 ppm、原料ガスの圧力10 Torr~1気圧、基板温度（電極基材の温度）600~1000℃である。マイクロ波照射により発生するプラズマ中に電極基材22が接触するか、プラズマに電極基材22が包まれるように電極基材22を設置することにより、電極基材22表面にダイヤモンドが成長する。さらに0.05~10%の酸素を添加することにより膜質を向上させることもできる。メタンの代わりに一酸化炭素を用いたり、メタン・一酸化炭素の混合ガスを用いることも公知である。上記の条件におけるp型半導体ダイヤモンド薄膜の成長速度は0.1~0.5 μm/hであり、合成条件や合成時間を変えることにより、ダイヤ

モンド薄膜の膜厚を制御できる。

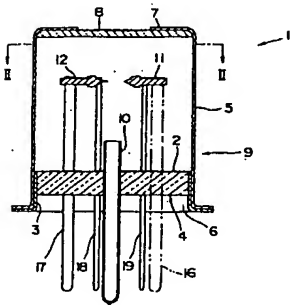
【0033】上記の粗面化処理を行う代わりに、いわゆるバイアス核発生技術を用いることもできる。この場合、水素ガス及びヘリウムガスからなる混合処理ガスを反応室に導入してマイクロ波によりプラズマを発生させ、電極基材22の表面を十分に清浄化する。ただし、この処理は省略することもできる。

【0034】つぎに、電極基材22の表面を炭素過飽和な状態とする表面処理を行う（表面処理工程）。この後、電極基材22の表面にダイヤモンド核発生を行う（核発生工程）。まず、反応室又は反応室に挿入したバイアス印加用電極をアースし、これに対して電極基材22に $-50 \sim -200$ Vの電位を与える。反応室には水素で希釈したメタンガスを導入し、マイクロ波を印加してプラズマを発生させ、一定時間（1～20分間）保持する。この後、上記気相合成工程と同じ条件でダイヤモンド薄膜を気相合成する。

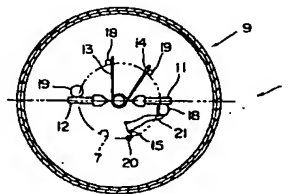
【0035】なお、核発生工程で電極基材22に印加するバイアス電圧は、負であっても正であっても良いが、負であることが好ましい。これは正とした場合より負とした方が炭素原子を含むイオンが引きつけられ易く、電極基材22の表面がより速やかに炭素過飽和な状態になるからである。

【0036】また、リンをドーブしたダイヤモンド薄膜を電極基材表面にコーティングする場合には、前述した気相合成工程において、ジボランに代えて0.1～20 ppmのフォスフィン（ PH_3 ）を用いる。同様の条件

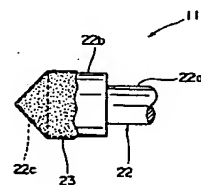
【図1】



【図2】



【図3】



で窒素ガスまたはアンモニアガスを添加すれば、窒素ドーパされたダイヤモンド薄膜を合成できる。

【0037】また、ダイヤモンド薄膜23を電極基材22にコーティングするにあたって、タングステンからなる電極母材にあらかじめモリブデンをコーティング（膜厚は0.01～10 μm ）しておけば、電極母材であるタングステンに何もコーティングしない場合に比べて、タングステンとダイヤモンドとの密着性を大幅に向上させることができる。

10 【0038】

【発明の効果】以上説明したように本発明による放電管および放電管用電極は、電極基材の表面にダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状カーボン薄膜又はカーボン薄膜をコーティングすることにより、放電時に発生する光出力の安定性を改善することができる。この光出力の安定性の改善は、高い再現性が要求される分析装置などの応用分野において特に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による放電管の好適な実施形態を示す縦断面図である。

【図2】図1のI I—I I線に沿った横断面図である。

【図3】本発明による放電管用電極の好適な実施形態を示す側面図である。

【符号の説明】

1…フラッシュランプ（放電管）、11…陰極（放電管用電極）、12…陽極（放電管用電極）、22…電極基材、23…ダイヤモンド薄膜。